



Process and device for selective catalytic NO_x reduction in exhaust gases containing oxygen

Patent number: DE4038054
Publication date: 1992-06-04
Inventor: JACOB EBERHARD DIPL CHEM DR (DE)
Applicant: MAN TECHNOLOGIE GMBH (DE)
Classification:
- international: B01D53/36; C01C1/08
- european: B01D53/94F2; B01D53/94Y; C01C1/08D; F01N3/20D
Application number: DE19904038054 19901129
Priority number(s): DE19904038054 19901129

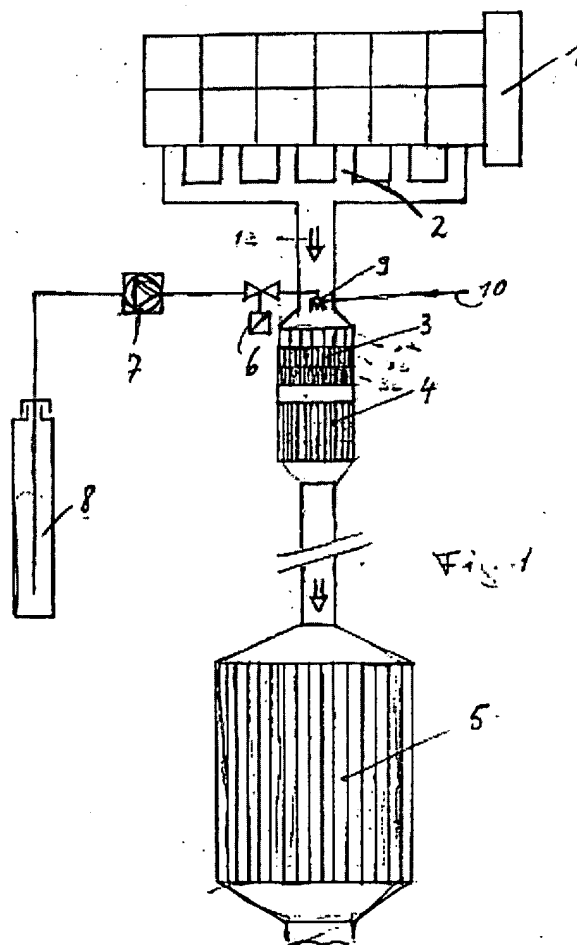
Also published as:

 EP0487886 (A1)
 EP0487886 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE4038054
Abstract of corresponding document: **EP0487886**

For the operation of an SCR catalyst (5) for nitrogen oxide reduction, it is proposed to spray urea solution finely from a container (8) onto a heated vaporiser/catalyst (3) and, if necessary, to carry out an aftertreatment by means of a downstream hydrolysis catalyst (4). The result is that the reduction catalyst is subjected only to the ammonia eliminated from the urea and to the waste gas (12) to be purified, and the formation of other pollutants and contamination of the catalyst are thus avoided.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



71 Anmelder:
MAN Technologie AG, 8000 München, DE

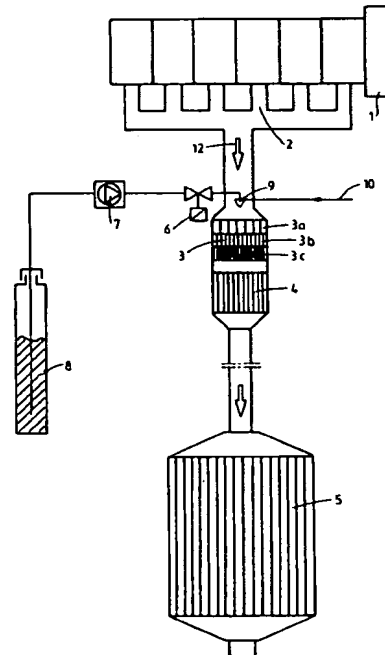
72 Erfinder:
Jacob, Eberhard, Dipl.-Chem. Dr., 8132 Tutzing, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	38 30 045 A1
DE	38 26 137 A1
DE	36 44 461 A1
DE	36 42 018 A1
DE	36 15 021 A1
DE	34 31 961 A1
DE	34 22 175 A1
DE	24 43 262 A1
DD	2 83 364 A5
US	43 25 924
WO	89 02 870 A1

54 Verfahren und Vorrichtung zur selektiven katalytischen NO_x-Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen

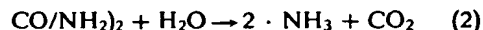
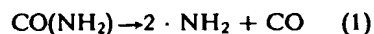
57 Zum Betreiben eines SCR-Katalysators (5) zur Stickoxidverminderung wird vorgeschlagen, Harnstofflösung aus einem Behälter (8) auf einen geheizten Verdampfer/Katalysator (3) fein zu versprühen und gegebenenfalls mittels eines nachgeschalteten Hydrolysekatalysators (4) nachzubehandeln. Dadurch wird erreicht, daß der Reduktionskatalysator nur mit aus dem Harnstoff abgespaltenen Ammoniak und dem zu reinigenden Abgas (12) beaufschlagt wird und damit die Bildung von anderen Schadstoffen und eine Verunreinigung des Katalysators vermieden wird.



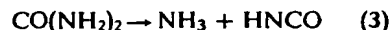
Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs (1) und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Die Verwendung von Harnstoff als selektives Reduktionsmittel für die katalytische Reduktion (SCR) von Stickoxiden in sauerstoffhaltigen Abgasen ist bekannt aus der DE-OS 38 30 045 sowie aus Held et al., SAE-Paper 9 00 496 (1990) 13/20, 17/19. Dieses Verfahren vermeidet die Verwendung des giftigen und intensiv riechenden Ammoniaks. Durch die Anwendung von Harnstoff kann z. B. die Mitführung von Ammoniak bei Kraftfahrzeugen und die Lagerung von Ammoniak, die entsprechende Sicherheitsvorkehrungen erfordern, vermieden werden.

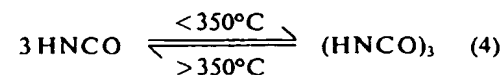
Bei dem bekannten Verfahren wird die Harnstofflösung unter Umständen vorgewärmt, direkt in die Abgasleitung vor dem Reduktionskatalysator (SCR-Katalysator) eingesprüht. Hierbei sind jedoch noch diverse technische Fragen ungelöst (siehe Held et al., loc. cit., 19). Vor allem bilden sich unerwünschte Reaktionsprodukte. Im einzelnen ist aus Held et al., (loc. cit., 17/19) bekannt, daß sich Harnstoff bei Temperaturen oberhalb von 160°C beim Einspritzen in den Abgasstrom zersetzt. Für die Zersetzung werden folgende Reaktionsgleichungen angegeben:



Der Bildung von Aminoradikalen nach (1) schließen sich Sekundärreaktionen unbekannter Art an. Als weitere Produkte der Harnstoffzersetzung sind Cyanursäure, Isocyanursäure u. ä. aufgeführt. Durch die Bildung dieser Sekundärprodukte erklärt sich der in Abb. 11 der vorstehenden Literaturstelle angegebene Harnstoffbedarf von 0,6 Mol Harnstoff je Mol zersetzten NO. Aus Schmidt, Öster. Chem. Ztg. 68 (1967) 175 ist bekannt, daß sich Harnstoff beim extrem raschen Erhitzen auf 350°C gemäß der Gleichung



zersetzt. Bei Temperaturen unterhalb 350°C und beim langsamen Erhitzen entsteht hauptsächlich feste, unschmelzbare Cyanursäure durch Trimerisierung der nach (3) gebildeten Isocyanursäure gemäß



Die Cyanursäure vermag bei Temperaturen über 350°C in Umkehrung der Gleichung (4) zu depolymerisieren. Ein direktes Einspritzen einer Harnstofflösung nach Held et al., (siehe oben) ergab nach eigenen Untersuchungen eine starke Abhängigkeit der Reaktionsprodukte vor SCR-Katalysator von der Abgastemperatur. Bei 160°C war die Zersetzung nach (2) gering. Hauptprodukt war ein Feststoffgemisch vor allem aus unzersetzten Harnstoff und aus Cyanursäure. Bei 350°C wurde in der Gasphase NH_3 und HNCO im Verhältnis 3,2 : 1 gefunden. Die Feststoffbildung ging deutlich zurück, führte aber zu Ablagerungen auf dem nachgeschalteten SCR-Katalysator.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Ver-

fahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit dem NO_x aus Abgasen einwandfrei und ohne Bildung von anderen Schadstoffen reduziert werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Mit der Erfindung ist ein Verfahren geschaffen, das eine quantitative Zersetzung des Harnstoffs durch Hydrolyse zu NH_3 und CO_2 gemäß der Reaktionsgleichung (2) über den für das SCR-Verfahren wichtigen Temperaturbereich von 180° – 550°C ermöglicht. Zersetzungsreaktionen nach (1), (3) und (4) und deren Folgereaktionen, die zur Bildung von gasförmigen Schadstoffen (CO , HNCO) und von den der Katalysatorbetrieb störenden Feststoffen (Cyanursäure, unzersetzter Harnstoff u. a.) werden vollständig vermieden. Der Harnstoffbedarf zur Zersetzung des NO_x wird dabei außerdem auf 0,5 Mol Harnstoff je Mol zersetztem NO_x abgesenkt. Das Verfahren hat den weiteren Vorteil, daß sämtliche für das Verfahren erforderliche Hilfseinrichtungen fahrzeugtauglich sind.

Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung wird die quantitative Hydrolyse von Harnstoff gemäß Reaktionsgleichung (2) bei Temperaturen ab 160°C erreicht, durch Versprühen einer wässrigen Harnstofflösung mit entsprechenden Einrichtungen, die Tröpfchendurchmesser unter 10 µm erlauben und durch Verdampfung oberhalb von 160°C mit einer entsprechend hohen spezifischen Heizleistung.

Die Verdampferoberflächen werden vorzugsweise mit einem Katalysator großer spezifischer Oberfläche beschichtet (1 – 100 µm dick), dessen Aktivkomponenten die Geschwindigkeit der Reaktion (2) um Größenordnungen gegenüber denen der unerwünschten Konkurrenzreaktionen (1, 3, 4 u. a.) anheben.

Die gasförmigen Produkte, die den Verdampfer verlassen, werden gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung zur Nachbehandlung, insbesondere zur Hydrolyse der nach (3) gebildeten Isocyanursäure gemäß



durch eine Katalysatorwabe (100 – 500 Zellen/inch²) mit einer Raumgeschwindigkeit von 5000 – 150 000 h⁻¹ geleitet, die mit einem Hydrolysekatalysator beschichtet ist.

Als Aktivkomponenten des Katalysators, die die Hydrolyse (2) des Harnstoffs katalysieren und die Bildung fester, nichtflüchtiger Zersetzungsprodukte des Harnstoffs (vergleiche z. B. Reaktion (4)) inhibieren, haben sich großoberflächige Oxide, deren Mischungen und/oder Verbindungen als geeignet erwiesen. Die BET-Oberflächen dieser Oxide sollen mindestens 10 m²/g betragen. Besonders vorteilhaft sind BET-Oberflächen zwischen 60 – 250 m²/g.

Als Aktivkomponenten für die Ausführung der Harnstoffhydrolyse direkt im Abgasstrom, der meist zwischen 5 und 90 ppm SO_2 enthält, haben sich Feststoff-säuren aus Oxiden des Systems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mit geringen Sulfatgehalten als geeignet erwiesen. TiO_2 ist in der Anatasmodifikation besonders aktiv und wird mit 3 – 15 Gew.-% WO_3 thermisch stabilisiert. Geeignete Aktivkomponenten für die Ausführung der Harnstoffhydrolyse in einem abgasfreien Nebenstrom sind zusätzlich amphotere Mischoxide im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ und Feststoffbasen im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Alkalimetalloxid-Erdalkalimetalloxid}$. Als Katalysatorträgermaterial wird im Abgas vorzugsweise eine hitze- und korrosionsbeständige FeCrAl-Legierung ein-



gesetzt. In abgasfreien Systemen können sich auch Leichtmetalle (Al, Al-Legierungen, Ti) bewähren.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnungen erläutert, die zwei Ausführungsbeispiele für Einrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens an einer Fahrzeug-Brennkraftmaschine wiedergeben. In beiden Ausführungsbeispielen handelt es sich jeweils um eine Diesel-Brennkraftmaschine 1 mit einem Abgassammler 2 und einem SCR-Katalysator 5 zur NO_x -Verminderung.

Im Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 1 befindet sich in der Abgasleitung vor dem SCR-Katalysator 5 ein Verdampfer 3, der einer Zerstäuberdüse 9 vorgelagert ist, die mit Preßluft 10 aus dem Bordnetz des Fahrzeugs betrieben wird. Die Düse 9 wird über ein Regelventil 6 mittels einer Pumpe 7 aus einem Behälter 8 mit Harnstofflösung versorgt. Der Verdampfer 3 enthält einen dreigeteilten Metallwabenkörper 3a – c mit 100, 200 und 300-Zellen/ inch^2 von 15 l Volumen, dessen Oberflächen mit einem Hydrolysekatalysator auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Basis beschichtet sind. Die Beheizung des Verdampfers 3 erfolgt durch den Abgasstrom 12. Im Abgasströmungsrichtung nach dem Verdampfer 3 befindet sich ein Hydrolysekatalysator 4 zur Nachbehandlung der aus dem Verdampfer strömenden gasförmigen Produkte. Der Hydrolysekatalysator 4 besitzt als Träger eine Metallwabe mit 200–600 Zellen/ inch^2 aus einer FeCrAl-Legierung. Die Aktivkomponenten des Hydrolysekatalysators sind mit WO_3 -stabilisierten TiO_2 in der Anatasmodifikation beschichtet. Die maximale Raumgeschwindigkeit beträgt $80\,000\text{ h}^{-1}$. Zum Beispiel werden in einem Abgasvolumenstrom von $1200\text{ Nm}^3/\text{h}$ (Vollastpunkt bei Nenndrehzahl der Diesel-Brennkraftmaschine) mit 1000 vpm NO_x durch Einspritzen von 2,28 l/h einer 50%igen Harnstofflösung in Wasser 800 vpm NH_3 bei Arbeitstemperaturen zwischen 280 und 500°C erzeugt.

Nach dem SCR-Katalysator 5 bekannter Bauart ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Typ, RG: $15\,000\text{ h}^{-1}$) wurden 200 vpm Rest-NO_x gemessen. In einem weiteren Beispiel wurden bei einem Abgasvolumenstrom von $360\text{ Nm}^3/\text{h}$ mit 400 vpm NO_x durch Einsprühen von 0,17 l/h einer 50%igen Harnstofflösung in Wasser, 200 vpm NH_3 im Arbeitstemperaturbereich zwischen 220 und 280°C erzeugt. Nach dem SCR-Katalysator 5 (RG: 4500 h^{-1}) wurden 200 vpm Rest-NO_x gemessen.

Nach Fig. 2 wird die Harnstofflösung aus dem Behälter 8 mittels der Pumpe 7 und einer Sprühvorrichtung 13 auf die Verdampferrohre aus AlMg₅ eines Röhrenverdampfers 31 verteilt. Der Röhrenverdampfer wird elektrisch und/oder mit Heißluft oder -dampf auf $140^\circ\text{--}300^\circ\text{C}$ geheizt. Die Verdampferrohre wurden durch Böhmitieren mit $10\text{ }\mu\text{m}$ Al-Mg-Mischoxid beschichtet. Der dem Verdampfer 31 nachgeschaltete Hydrolysekatalysator 4 besteht aus einer Wabe mit 500-Zellen/ inch^2 aus Al-Blech von $60\text{ }\mu\text{m}$ Stärke mit einer $20\text{ }\mu\text{m}$ -dicken Eloxalschicht aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, die mit Zn-Natronlauge 1 Minute getränkt wurde und anschließend bei 400°C 1 h im Luftstrom getrocknet wird. Das durch die Harnstoffhydrolyse bei $140\text{--}300^\circ\text{C}$ gebildete Gasgemisch aus NH_3 und H_2O wird über das Regelventil 6 in den Abgasstrom unmittelbar nach einem Turbolader 9 eingeblasen. Ein Druckwächter 11 begrenzt den Gesamtdruck im Verdampfer/Katalysator 31,4 durch Einwirkung auf das Regelventil 6' auf 2 bar. Nach der NH_3 -Einspeisung ist ein statischer Gas-mischer 14 angeordnet. Die Leistungsfähigkeit des Systems wird an folgendem Betriebsbeispiel demonstriert:

In einem Abgasvolumenstrom von $1200\text{ Nm}^3/\text{h}$ mit 1000 vpm NO_x -Gehalt werden im Arbeitstemperaturbereich $280\text{--}450^\circ\text{C}/800\text{ vpm NH}_3$ eingespeist. Nach dem SCR-Katalysator 5 ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Typ) wurden 200 vpm Rest-NO_x gemessen. Die Erzeugung des NH_3 erfolgt im Verdampfer/Katalysator 3, 4 durch Einsprühen von 2,28 l/h einer 50%igen Harnstofflösung in Wasser bei einer Heizleistung von 2,3 KWh.

In beiden Beispielen betrug der Harnstoffbedarf 0,5 Mol Harnstoff pro Mol zersetztem NO_x .

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven katalytischen NO_x -Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen unter Anwendung von Harnstoff und einem Reduktionskatalysator, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Harnstoff vor Kontakt mit dem Reduktionskatalysator (5) quantitativ zu Ammoniak und CO_2 hydrolysiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Harnstofflösung verwendet wird, die mit einer Düse (9, 13) derart auf einen Verdampfer (3, 31) versprüht wird, daß der Tropfendurchmesser der Lösung unter $10\text{ }\mu\text{m}$ beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Harnstofflösung mit einer Heizleistung verdampft wird, die eine Verdampfungszeit von unter 1 sec. ermöglicht.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Oberfläche des Verdampfers (3, 31) mit einem Katalysator beschichtet wird, dessen Aktivkomponenten die Hydrolyse des Harnstoffs zu NH_3 und CO_2 katalysieren und die Bildung fester, nichtflüchtiger Zersetzungsprodukte des Harnstoffs inhibieren.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das dem Verdampfer (3, 31) entströmende Hydrolysegemisch zur Vervollständigung der Hydrolyse zu NH_3 und CO_2 mit einem Hydrolysekatalysator (4) kontaktiert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivkomponenten des Hydrolysekatalysators (4) und des Inhibitors der Bildung von Feststoffen groboberflächige Oxide, Hydroxide oder deren Mischungen und/oder Verbindungen verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxide mit Feststoffsäureeigenschaften verwendet, die Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder deren Mischphasen und Verbindungen untereinander als Matrixoxid enthalten, wobei die Säureeigenschaften durch Zusatz von Oxiden fünf- und sechswertiger Elemente, wie SO_3 und WO_3 , als Stabilisatoren und zur Verstärkung der Aktivität herangezogen werden.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxide mit amphoteren oder basischem Charakter verwendet, die Oxide im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ als Matrixoxid enthalten, wobei die basischen Eigenschaften durch Hinzufügung von Alkali- oder Erdalkalioxiden erzeugt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysator-unterstützte Verdampfung und Hydrolyse direkt im Abgaskata-



lysator erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysator-unterstützte Verdampfung und Hydrolyse in einem Nebenstrom außerhalb des Abgasstroms erfolgt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse des Harnstoffs bei 160–600°C, vorzugsweise bei 220–400°C, ausgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorträger eine Wabenstruktur aus einer hitze- und abgasbeständigen Metallegierung verwendet.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorträger eine Wabenstruktur aus Aluminium, Titan oder ihren Legierungen verwendet.

14. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 mit einem in einer Abgasleitung enthaltenen Reduktions-Katalysator (5) sowie einem Harnstoffbehälter (8), der mittels einer Zuführeinrichtung mit dem Abgassystem verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführeinrichtung mit einer Sprühdüse (9, 13) verbunden ist, mit der die flüssige Harnstofflösung auf einen Verdampfer (3, 31) fein versprühbar ist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (3) mehrstufig mit in Stömungsrichtung feiner werdenden Waben- oder Maschenkörpern (3a–c) ausgebildet ist.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer ein Röhrenverdampfer (31) ist.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß dem Verdampfer (3) ein Hydrolysekatalysator (4) nachgeschaltet ist.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (3) und/oder der Hydrolysekatalysator (4) im Abgasrohr angeordnet ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

45

50

55

60

65



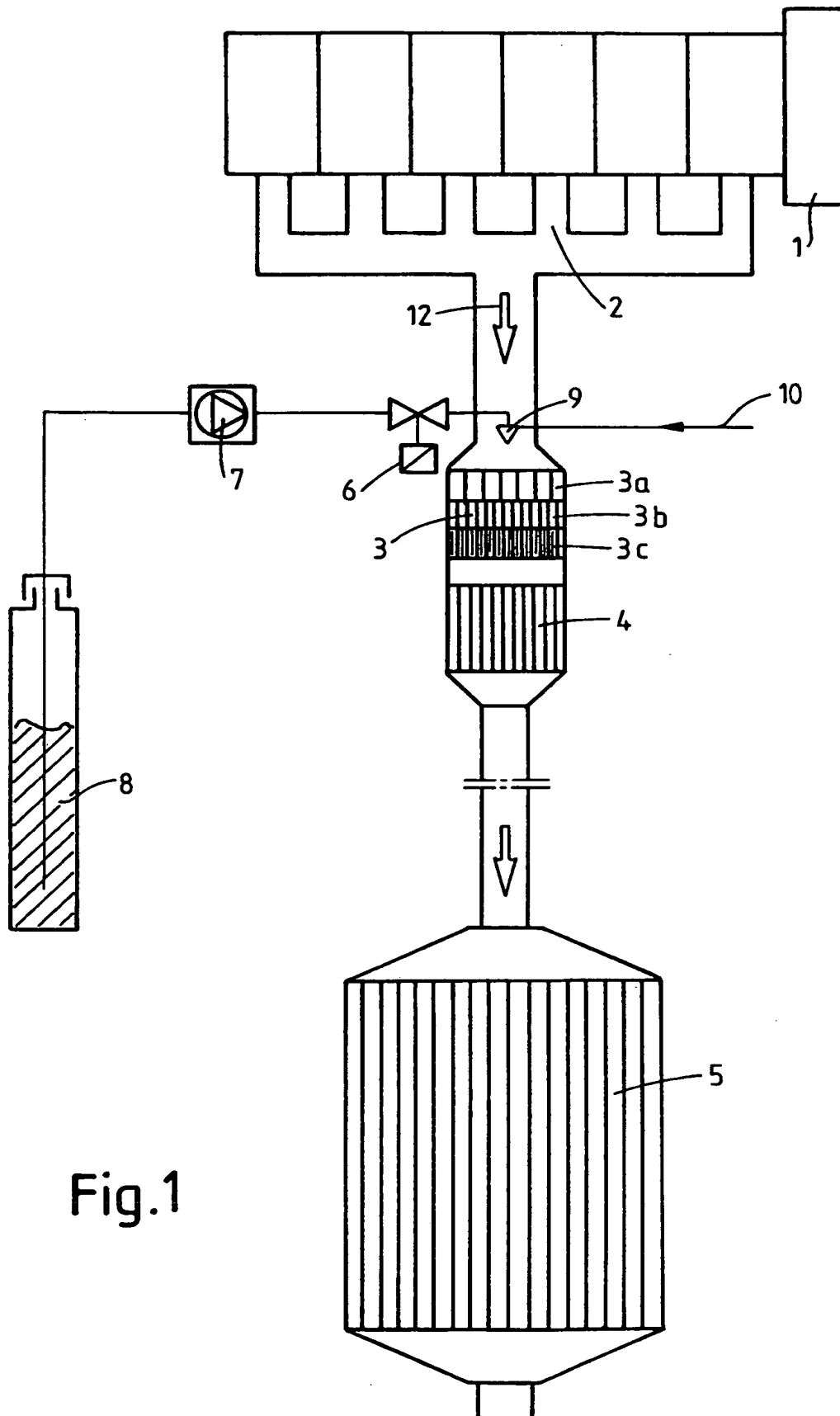


Fig.1

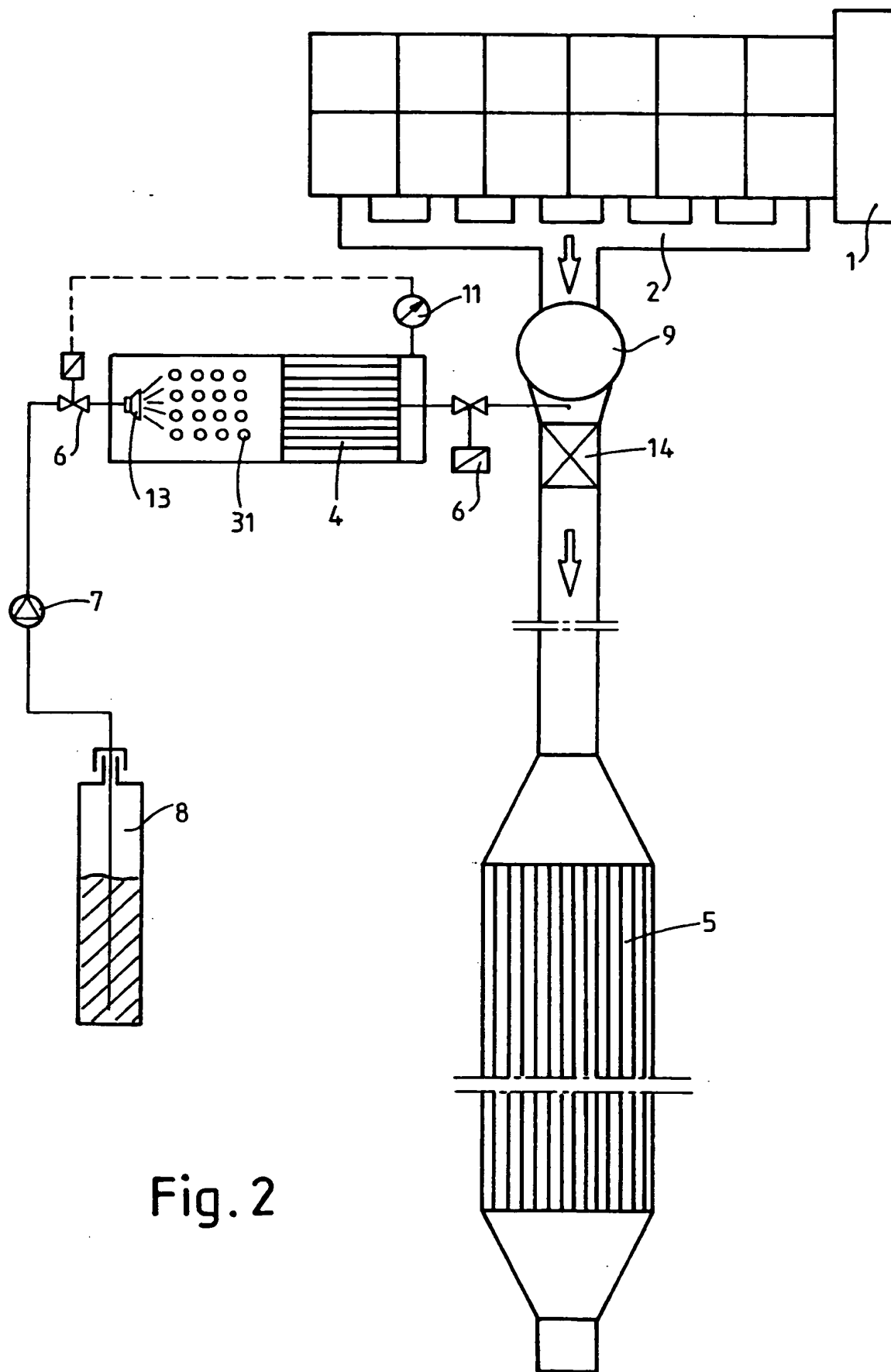


Fig. 2